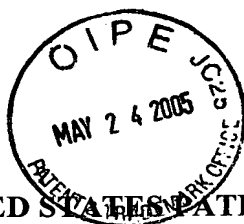


Docket No. 204569US0/hyc



**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

IN RE APPLICATION OF: Juergen SCHUBERT, et al.

GAU: 1714

SERIAL NO: 09/934,471

EXAMINER: CAIN, Edward J.

FILED: August 23, 2001

FOR: PROCESS FOR COVERING SILICAS WITH WAX

**SUBMISSION NOTICE REGARDING PRIORITY DOCUMENT(S)**

COMMISSIONER FOR PATENTS  
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

Certified copies of the Convention Application(s) corresponding to the above-captioned matter:

☒ are submitted herewith

☐ were filed in prior application filed

☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number \_\_\_\_\_  
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.  
Norman F. Oblon

Customer Number

**22850**

Tel. (703) 413-3000  
Fax. (703) 413-2220  
(OSMMN 11/04)



Roland E. Martin

Registration No. 48,082

Joseph Scafetta, Jr.

Registration No. 26,803

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 100 41 465.6

Anmeldetag: 23. August 2000

Anmelder/Inhaber: Degussa AG, Düsseldorf/DE

Erstanmelder: Degussa-Hüls Aktiengesellschaft,  
Frankfurt am Main/DE

Bezeichnung: Verfahren zur Belegung von Kieselsäuren mit Wach-  
sen

IPC: C 09 C, C 08 K, C 09 D

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-  
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 29. Mai 2001  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

CERTIFIED COPY OF  
PRIORITY DOCUMENT

liebig

## Verfahren zur Belegung von Kieselsäuren mit Wachsen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Belegung von Kieselsäuren mit Wachsen und die Verwendung solcher Kieselsäuren.

5

Mattierungsmittel für Lacke auf Basis von wachsimprägnierten Kieselsäuren sind bekannt und z. B. in DE 10 06 100, DE 15 92 865 und EP 0 922 691 beschrieben. Hier wird eine Wachsemulsion, ggf. unter Vermittlung eines Dispergators, mit einer Kieselsäuresuspension umgesetzt. Die so erhaltene imprägnierte oder belegte Kieselsäure muss anschließend aufwendig getrocknet werden und enthält zudem oft noch den Dispergator. Weiterhin ist die Anbindung des Wachses an die Kieselsäure für viele Anwendungen nicht ausreichend.

Ein anderes Verfahren zur Kieselsäurebeschichtung mit Wachsen ist in EP 0 442 325 beschrieben. Hier wird die Kieselsäure zunächst mit einem Polyol getränkt, dass die Anbindung des hydrophoben Wachses an die hydrophile Kieselsäure erleichtert. Lacke, die imprägnierte Kieselsäure gemäß EP 0 442 325 enthalten, weisen eine unerwünschte hohe Viskosität auf. In Vergleichsbeispielen der EP 0 442 325 wird gezeigt, dass nicht oder nur mit Wachs ohne Polyolzusatz beschichtete Kieselsäuren die Viskosität eines Lackes stark herabsetzen. Dies liegt vermutlich an der zu hydrophilen Oberfläche der Kieselsäurepartikel im Vergleich zum hydrophoben Lack. Um diesem Effekt entgegenzuwirken, muss daher ein Polyol zugesetzt werden. Dies ist ein zusätzlicher Verfahrensschritt.

Bei der Verarbeitung von Kieselgelen oder Kieselolen ist ein thermisches Verfahren gemäß DE 10 06 100 bekannt. Hier werden zunächst Kieselsäurehydrogele hergestellt, getrocknet und in einem weiteren Schritt aktiviert. Das getrocknete Gel wird durch Erhitzen bei ca. 468 – 538 °C aktiviert und mit einem geschmolzenen, mikrokristallinen Wachs bei 371 °C umgesetzt, wobei 15 – 30 Gew.-% Wachs, bezogen auf das Hydrosol eingesetzt werden. Die sehr feinteiligen Hydrosolpartikel weisen eine netzartige Gelstruktur mit einem sehr grossen Wasseranteil auf und sind daher nur mit den beschriebenen hohen Temperaturen bzw. hohen Wachsanteilen zufriedenstellend zu belegen. Die hohe thermische Belastung verbietet den Einsatz vieler Wachse (Farbveränderung), ausserdem ist für eine rasche Abkühlung des so mit Wachs belegten

Kieselgels unterhalb die Zersetzungstemperatur des Wachses zu sorgen.

Die Belegung von Kieselsäuren ist in DE 10 06 100 nicht beschrieben.

- 5 Kiesel-sauren und Kiesel-gele weisen aufgrund der unterschiedlichen Herstellungsprozesse unterschiedliche Strukturen auf. Kiesel-säuren werden durch basische Fällung hergestellt und weisen eine offene Struktur der Partikel auf. Aus diesen offenporigen Partikeln kann Wasser leicht entfernt werden. Kiesel-gele werden dagegen durch saure Fällung gewonnen und besitzen eine eher geschlossene Struktur, aus der Wasser nur schwer entfernt werden kann.

10 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein Verfahren zur Belegung von Kieselsäuren mit Wachsen bereitzustellen, das einfach zu handhaben ist und bei geringem Einsatz von Wachs eine gute Sedimentationsstabilität und Dispergierbarkeit der Kieselsäuren, z. B. in Lacken, ermöglicht.

15 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Belegung von Kieselsäure mit Wachs, wobei die Belegung der Kieselsäure bei einer Temperatur oberhalb des Schmelzbereichs und unterhalb der Zersetzungstemperatur des Wachses an Luft durchgeführt wird.

20 Die Belegung der Kieselsäure wird bevorzugt gleichzeitig mit einer Vermahlung, z. B. in einer Prallmühle durchgeführt. Es ist in jedem Fall zweckmässig, die Komponenten Wachs und Kieselsäure vor dem Belegungsschritt in einer geeigneten Mischapparatur (z. B. einem Eirich-Mischer) zu vermischen.

25 Die Schmelz- und Zersetzungs-bereiche der im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbaren Wachse liegen zwischen 40 und 250 °C, bevorzugt 60 und 200 °C, ganz besonders bevorzugt 70 und 130 °C. Das erfindungsgemäße Verfahren wird bevorzugt bei diesen Temperaturen ausgeübt. Es ist möglich, mit entsprechend vorgeheizter Luft oder geheizten Inertgasen zu  
30 arbeiten.

Geeignete Kieselsäure sind die in den Beispielen beschriebenen Fällungskieselsäuren. Es eignen sich jedoch auch entsprechende Aerosile. Im erfindungsgemäßen Verfahren können zur Belegung Polyethylen (PE)-Wachse, Fischer-Tropsch-Wachse oder Wachse auf Silicon-Basis eingesetzt werden. Die Belegung von Kieselsäure mit 2 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 10 Gew.-% Wachs, bezogen auf die Kieselsäure, hat sich in der Praxis bewährt.

Die erfindungsgemäß belegten Kieselsäuren können als Mattierungsmittel für Lacke wie Alkydharzlacke oder sonstige Einbrennlacke verwendet werden.

### Allgemeine Verfahrensbeschreibung

In einem Mischaggregat (z.B. Eirich-Mischer) werden Fällungskieselsäure und ein Coatumittel (Wachs) im Verhältnis 3 Gew.-% bis 15 Gew.-% innig miteinander gemischt. Diese Mischung wird in einer Sichtermühle (z.B. 50 ZPS oder ähnliche) oder Strahlmühle vermahlen und gesichtet. Während der Mahlung wird der Mahlraum durch das Eindüsen von beheizter Luft (60 – 160 °C) so aufgeheizt, daß am Mühlenausgang die Luft noch eine Temperatur von 40 – 140 °C aufweist. Das Produkt wird über einen Filter oder Zyklonabscheider abgeschieden. Das mit dem Coatumittel belegte Produkt zeigt einen Kohlenstoffgehalt von 2 bis 18 Gew.-%, bevorzugt 3-10 Gew.-%, besonders bevorzugt 3-6 Gew.-%. Über eine nachgeschaltete Sichtung kann die Kornfraktion eingestellt werden.

### Ausführungsbeispiele:

25 Daten der verwendeten Kieselsäure und des verwendeten Coatingmittels

**Tabelle 1**

Kieselsäure		Coatumittel	
BET [m <sup>2</sup> /g]	200	Mikropulver [µm]	8,5
DBP [g/100g]	230	Schmelzpunkt (DSC) [°C]	110-118
d10	4,66	Schmelzviskosität bei 120 °C [mm <sup>2</sup> /s]	135-240
d50	9,11	Molare Masse (GPC) [g/mol]	ca. 3500
d90	23,10	Dichte bei 23°C [g/cm <sup>3</sup> ]	0,940-0,955

## Beispiel 1a:


Die Fällungskieselsäure aus Tabelle 1 wird mit 6 Gew.-% PE-Wachs (Tabelle 1) vermischt. Das Gemisch wird unter Variation der Prozeßparameter, wie Sichter-, Mühlendrehzahl oder Mahlluft, in einer Zirkoplex-Sichtermühle 50 ZPS, Fa. Alpine, bei 120 °C Austrittstemperatur  
 5 der Mahlluft (gemessen am Mühlenaustritt) vermahlen. Die Versuchsparameter, die physikalisch-chemischen Daten und die lacktechnischen Ergebnisse, die in schwarzem Einbrennlack erhalten werden, sind in Tabelle 2 aufgelistet.

Tabelle 2

Sichterdrehzahl	[min <sup>-1</sup> ]	10500
Mühlendrehzahl	[min <sup>-1</sup> ]	9500
d <sub>10</sub>	[µm]	2,82
d <sub>50</sub>	[µm]	5,24
d <sub>90</sub>	[µm]	8,91
C-Gehalt	[%]	3,3
Grindometerwert	[µm]	30
Glanz 60°		19,7
Glanz 60 rel. z. Std.		1,7
Sedimentation		2-

6-

**Patentansprüche:**

1. Verfahren zur Belegung von Kieselsäure mit Wachs,  
dadurch gekennzeichnet,  
5 dass die Belegung der Kieselsäure bei einer Temperatur oberhalb des Schmelzbereichs und unterhalb der Zersetzungstemperatur des Wachses an Luft durchgeführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
10 dass gleichzeitig mit der Belegung eine Vermahlung durchgeführt wird.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Belegung bei einer Temperatur von 40 bis 200 °C durchgeführt wird.
- 15 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass 2 bis 15 Gew.-% Wachs, bezogen auf die Kieselsäure, eingesetzt werden.
- 20 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass zur Belegung Polyethylenwachs, Fischer-Tropsch-Wachs oder Wachse auf Silicon-Basis eingesetzt werden.
- 25 6. Verwendung der nach einem der Ansprüche 1 bis 5 mit Wachs belegten Kieselsäure als Mattierungsmittel in Lacken. 

**Zusammenfassung:**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Belegung bzw. Imprägnierung von Kieselsäure mit Wachs, wobei die Kieselsäure mit Wachs bei einer Temperatur oberhalb des Schmelzbereichs  
5 und unterhalb der Zersetzungstemperatur des Wachses an Luft durchgeführt wird.

Verwendung der mit Wachs belegten Kieselsäure als Mattierungsmittel.